

(19) Japanese Patent Office (JP)

(12) PATENT DISCLOSURE BULLETIN (A)

(11) Patent Application Disclosure No.: Patent Disclosure  
9-156953 (1997)

(43) Disclosure Date: June 17, 1997

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> Identification Symbol

C 0 3 C 3/091

3/093

G 0 9 F 9/30

316

Patent Office Assigned Number FI Technology Display Location

C 0 3 C 3/091

3/093

G 0 9 F 9/30

316D

Search Request: Not Yet Made

Number of Claim: 2

FD

(Total page: 6)

(21) Application Number: Patent Application 7-346340 (1995)

(22) Application Date: December 11, 1995

(74) Applicant: 000232243

Nippon Electric Glass K K

7-1, 2-chome, Harearare,

Ozu City, Shiga-ken

(72) Inventor: I. Miwa

c/o Nippon Electric Glass K K

7-1, 2-chome, Harearare,

Ozu City, Shiga-ken

(53) [Subject of Invention]

Non-alkali glass substrate

(57) [Summary]

[Task]

The objective is to provide a non-alkali glass substrate which can satisfy all the properties required for the glass substrate to be used for TFT type active matrix liquid crystal display.

[The Means for Achieving the Task]

The characteristics is that it possesses the following compositions by weight percent:  $\text{SiO}_2$  55-65%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  10-20%,  $\text{B}_2\text{O}_3$  4-12%,  $\text{MgO}$  3-6.4%,  $\text{CaO}$  4.6-10%,  $\text{SrO}$  0-5%,  $\text{BaO}$  0.5-9.5%,  $\text{ZnO}$  0-5%,  $\text{ZrO}_2$  0-1.5%,  $\text{TiO}_2$  0-5%; and contains essentially no alkali metal oxide and  $\text{PbO}$ .

[Scope of the Patent Claim]

[Claim Item 1] A non-alkali glass substrate having the following characteristics: It possesses the following compositions by weight percent:  $\text{SiO}_2$  55-65%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  10-20%,  $\text{B}_2\text{O}_3$  4-12%,  $\text{MgO}$  3-6.4%,  $\text{CaO}$  4.6-10%,  $\text{SrO}$  0-5%,  $\text{BaO}$  0.5-9.5%,  $\text{ZnO}$  0-5%,  $\text{ZrO}_2$  0-1.5%,  $\text{TiO}_2$  0-5%; and contains essentially no alkali metal oxide and  $\text{PbO}$ .

[Claim Item 2] In the non-alkali glass substrate described in Claim Item 1, characteristically, the following condition is satisfied: in mol ratio,  $\text{B}_2\text{O}_3 < (\text{MgO} + \text{CaO})$ .

[Detailed Explanation of the Invention]

[0001]

[Industrial Application Fields] The present invention is related to the non-alkali glass substrate to be used as substrate for display (liquid crystal display, EL display etc.), filter, sensor, etc.

[0002]

[Conventional Technology] Hitherto, glass substrates are widely employed as substrate for the flat panel display of liquid crystal display, etc., filter, sensor, etc.

[0003] Onto the surface of this kind of glass substrates, transparent electrode film, insulating film, semiconductor film, metal film, etc. are formed; and then by the photo-lithography etching (photo-etching), various circuits or patterns are formed. During these film forming and photo-etching process, the glass substrate would be exposed to various heat treatments or chemical treatments.

[0004] For example, in the case of thin film transistor (TFT) type active matrix liquid crystal display, on the glass substrate, insulating film and/or transparent conductive film are formed and then numerous numbers of amorphous silicon and/or polycrystalline silicon TFT are formed by photo-etching. In this kind of process, the glass substrate is exposed to heat treatment of several hundred degrees and also to various chemical treatments by sulfuric acid, hydrochloric acid, alkaline solution, hydrofluoric acid, etc.

[0005] Accordingly, the glass substrate to be used for TFT type active matrix liquid crystal display would be required to possess the properties listed below.

[0006] (1) If alkali metal oxides are contained in the glass, the alkali ions would diffuse into the film-formed semiconductor material during the heat-treatment to cause degradation of the film property; therefore, essentially, it should contain no alkali metal oxide.

[0007] (2) It possesses the chemical durability so that it would not be degraded by the various acid, alkali, etc. chemicals used in the photo-etching process.

[0008] (3) It does not thermally shrink by the heat-treatment in the film forming, annealing, etc. processes. Because of this, it has to possess high strain point. For example, in the case of polycrystalline silicon TFT-LCD, since the process temperature is more than about  $600^{\circ}\text{C}$ , the glass substrate for this application is required to possess more than  $650^{\circ}\text{C}$  strain point.

[0009] And in taking the meltability and formability into consideration, this kind of glass substrate is also required to possess the properties below.

[0010] (4) It is superior in meltability so that no undesirable melting defects for substrate application would occur in the glass.

[0011] (5) It is superior in devitrification resistance so that no foreign materials occurring during the melting and forming would be present in the glass.

[0012] And in recent years, applications of electronic equipments of TFT type active matrix liquid display, etc. are being advanced to the personal field; thus making the equipment lighter is being demanded. Accompanying this, making the glass substrate lighter is being demanded; thus making the plate thinner is being pursued. However, for this kind of electronic equipment, it is also being advanced in making to a larger size. Therefore, when the strength of the glass substrate is considered, there is a self imposed limit in making it thinner. Hence, for the purpose of achieving lighter glass substrate, it is desirable to lower the glass density. In concrete term, the density is required to be below  $2.6 \text{ g/cm}^3$ .

[0013]

[The Problem to be Solved by the Invention] Hitherto, for the non-alkali glass to be used in the TFT type active matrix liquid crystal display substrate, quartz glass, barium-borosilicate glass and aluminosilicate glass are available; however, there is an advantage and disadvantage in all of them.

[0014] Namely, in the case of quartz glass, the chemical durability and heat-resistance are superior and it is also low density. However, there is a difficulty that the material cost is high.

[0015] For barium borosilicate glass, as commercial product, the Corning Incorporated # 7059 is available. However, this glass is inferior in acid resistance. As a result, during the photo-etching process, change in quality and/or turbidity formation and roughening on the surface of the glass substrate would easily occur; and further by the extracted components from the substrate, the chemical solution can be easily contaminated. Moreover, this glass is low in strain point; thus heat-shrinkage and/or heat-deformation can be induced easily--namely, it is inferior in heat-resistance. And its density is also high,  $2.76/\text{cm}^3$ .

[0016] Aluminosilicate glass is superior in heat-resistance. However, many of the presently commercially available glass substrates are poor in meltability; thus they are not suitable for mass-production. Many of them are also high in density (higher than  $2.7/\text{cm}^3$ ) or inferior in chemical durability; in reality, a glass which would satisfy all of the required properties is not yet available.

[0017] The objective of the present invention is to provide a non-alkali glass substrate which can satisfy all of the aforementioned required properties, Items (1) through (5), and possesses a density of lower than  $2.6 \text{ g}/\text{cm}^3$ .

[0018]

[The Means Used to Solve the Problem] The non-alkali glass substrate of the present invention is characteristically that it possesses the following compositions by weight percent:  $\text{SiO}_2$  55-65%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  10-20%,  $\text{B}_2\text{O}_3$  4-12%,  $\text{MgO}$  3-6.4%,  $\text{CaO}$  4.6-10%,  $\text{SrO}$  0-5%,  $\text{BaO}$  0.5-9.5%,  $\text{ZnO}$  0-5%,  $\text{ZrO}_2$  0-1.5%,  $\text{TiO}_2$  0-5%; and contains essentially no alkali metal oxide and  $\text{PbO}$ .

[0019] And the non-alkali glass substrate of the present invention is characteristically that the following condition is satisfied: in mol ratio,  $\text{B}_2\text{O}_3 < (\text{MgO} + \text{CaO})$ .

[0020]

[Function] Below, the reasons for the aforementioned limitations on the components constructing the non-alkali glass substrate of the present invention are described.

[0021] When  $\text{SiO}_2$  is less than 55%, the chemical durability, especially the acid resistance would become poor and the strain point would become low to degrade the heat resistance; and further low density would become difficult to achieve. When it is more than 65%, the high temperature viscosity would become larger to degrade the meltability, and additionally, the devitrification foreign material of cristobalite would be easily precipitated in the glass.

[0022] When  $\text{Al}_2\text{O}_3$  is less than 10%, the devitrification temperature would rise and the devitrification foreign material of cristobalite would be easily precipitated in the glass; additionally, the strain point of the glass would be lowered; thus the heat-resistance would become poor. When it is more than 20%, the high temperature viscosity of the glass would

become higher to degrade the meltability.

[0023]  $B_2O_3$  acts as melting agent to lower the viscosity to improve the meltability; it is also a component possessing a function of lowering the density. It is set to be contained 4-12%. When it is less than 4%, the action as melting agent would become insufficient; and when it is more than 12%, the glass strain point would be lowered to degrade the heat-resistance and additionally, the acid resistance would become poor. For maintaining the acid resistance at the optimal condition, it is desirable to specify the content of  $B_2O_3$  to 4.6--9%.

[0024]  $MgO$  possess functions to lower the high temperature viscosity without lowering the strain point and to improve the glass meltability. Among the 2 valence state alkaline earth oxides,  $MgO$  is the component which is most effective in lowering the density. When it is less than 3%, this effect would be difficult to obtain; and when it is more than 6.4%, the devitrification temperature would rise and the crystallization foreign material of enstatite ( $MgO-SiO_2$ ) would be easily precipitated in the glass.

[0025] Similarly to  $MgO$ ,  $CaO$  is a component which lowers the high temperature viscosity without lowering the strain point and possesses the effect of improving the glass meltability. However,  $CaO$  is different from  $MgO$  in that  $CaO$  also possesses the effect of enhancing the devitrification resistance. The content of  $CaO$  is set to be 4.6-10%, preferably 4.6-8%. When it is less than 4.6%, the aforementioned effects would be difficult



to obtain. When the content is more than 10%, the acid durability of the glass would become poor and the glass density would become larger--this is not desirable.

[0026] MgO and CaO are indispensable components for improving the glass meltability. However, it is not desirable to contain one of them extremely much more than the other one. Namely, when MgO is too much, the devitrification would become worse and when CaO is too much, not only the density would be lowered but also the acid durability would become poorer. It is desirable to specify that the two components are both present in suitable ratios.

[0027] Further in the present invention, when the total amount of MgO and CaO is made more than the amount of  $B_2O_3$ , in mol ratio, the lowering in the strain point of the glass can be prevented and good acid durability can be maintained; and additionally, the effect of drastically enhancing the meltability of the glass would become larger; thus this is desirable.

[0028] SrO is a component for enhancing the chemical durability and devitrification resistance of the glass. However, if it is more than 5%, the meltability would become poor and the density of glass would be drastically raised; thus this is not desirable.

[0029] Similarly to SrO, BaO is also an important component for enhancing the chemical durability and the devitrification resistance of the glass. When it is less than 0.5%, this effect cannot be obtained; and when it is more 9.5%, the meltability

would become poor and also the glass destiny would be drastically raised; thus this is not desirable.

[0030] ZnO is a component for improving the meltability.

However, when it is more than 5%, the glass would become easily devitrified suddenly and the strain point would be lowered; thus superior heat-resistance cannot be obtained.

[0031] However, in the present invention, when the total amount of MgO, CaO, SrO, BaO and ZnO is less than 10%, the devitrification temperature of the glass would rise, and the precipitation of the crystalline foreign material in glass would become easier. And if the total amount of these components is more than 20%, the density of the glass would rise; this is not desirable since it would become difficult in making the substrate lighter.

[0032]  $\text{ZrO}_2$  is a component which would improve the chemical durability, especially the acid durability of the glass and also lower the high temperature viscosity to improve the meltability. However, when it is more than 1.5%, the devitrification temperature would rise and the precipitation of devitrification foreign material of zircon would become easier; thus this is not desirable.

[0033]  $\text{TiO}_2$  is a component which would also improve the chemical durability, especially the acid durability of the glass and also lower the high temperature viscosity to improve the meltability. However, when it is more than 5%, the glass would become easily colored to lower the transmittance; this would make it unsuitable for display application; thus this is not

desirable.

[0034] And in the present invention, in addition to the aforementioned components, within the range of not damaging the specific properties, other components can be added. For example, as fining agent, the component such as  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{SO}_3$  or the component such as Al, Si metal powders, etc. can be added.

[0035] However, if alkali metal oxide is included in the glass, it would degrade the property of the various films and/or semiconductor elements; thus this is not desirable. And  $\text{PbO}$  generally employed as melting agent would drastically lower the chemical durability of the glass. It ( $\text{PbO}$ ) would also be vaporized from the surface of the molten liquid during the melting to cause worry of polluting the environment; thus it is not desirable. Further,  $\text{P}_2\text{O}_5$  is generally employed as melting agent; however, it would cause phase separation to the glass and lower the chemical durability; thus it is not desirable. And if  $\text{CuO}$  is contained, the glass would be colored; thus it would become unsuitable as glass substrate for display.

[0036]

[Implementation Example] Below, the non-alkali glass substrates of the present invention are illustrated in details based on implementation examples.

[0037] Table 1, 2 show the compositions (wt%) and properties of the implementation example glasses (Sample No. 1--7) and the comparison example glasses (Sample No. 8--13). And in Table 3, 4 the glass compositions of Table 1, 2 are shown by mol %.

[0038]

Table 1

Sample No. Composition	Wt% Implementation Example						
	1	2	3	4	5	6	7
SiO <sub>2</sub>	59.0	60.5	61.0	58.5	57.0	62.0	58.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.0	18.5	15.5	16.0	14.0	19.0	18.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.0	8.5	7.5	7.0	6.5	8.0	5.8
MgO	5.0	4.5	6.2	4.0	5.5	4.5	3.8
CaO	5.0	6.5	4.8	7.5	6.0	5.0	8.0
SrO	—	—	1.0	2.0	4.5	1.0	0.5
BaO	8.5	2.0	3.5	5.0	3.0	1.5	1.0
ZnO	—	0.5	0.5	1.0	—	1.0	4.0
ZrO <sub>2</sub>	0.5	—	—	1.0	1.5	—	—
TiO <sub>2</sub>	—	1.0	—	—	2.0	—	3.0
Density (g/cm <sup>3</sup> )	2.52	2.40	2.48	2.58	2.57	2.45	2.55
Strain Point (°C)	679	674	668	670	665	682	672
Acid Resistance	○	○	○	○	○	○	○
Devitrification Temp. (°C)	1120	1089	1114	1098	1078	1108	1082
10 <sup>2.5</sup> Poise Temp. (°C)	1500	1495	1483	1427	1399	1491	1364

[0039]

Table 2

Sample No. Composition	Wt% Comparison Example					
	8	9	10	11	12	13
SiO <sub>2</sub>	68.0	60.0	55.0	65.0	60.0	60.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.0	15.0	18.0	10.0	14.0	13.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.0	4.0	8.0	8.0	7.0	15.0
MgO	5.0	3.0	4.0	2.0	8.0	3.0
CaO	3.0	4.0	12.0	4.0	6.0	5.0
SrO	2.5	4.0	2.0	—	2.0	3.5
BaO	5.5	10.0	3.0	8.0	—	0.5
ZnO	2.0	—	—	2.0	3.0	—
ZrO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—
TiO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—
Density (g/cm <sup>3</sup> )	2.50	2.63	2.63	2.49	2.48	2.37
Strain Point (°C)	684	684	650	650	673	635
Acid Resistance	○	○	×	○	△	△
Devitrification Temp. (°C)	1250 Ht	1122	1098	1175	1250 Ht	1048
10 <sup>2.5</sup> Poise Temp. (°C)	1598	1802	1413	1587	1442	1515

[0040]

Table 3

Sample No. Composition	Mol%						
	Implementation Example						
	1	2	3	4	5	6	7
SiO <sub>2</sub>	85.0	85.4	85.4	82.8	82.8	87.2	82.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.1	11.8	9.8	10.4	9.0	12.1	10.2
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.7	6.1	6.9	6.7	8.1	5.8	6.2
MgO	8.2	7.2	9.9	8.8	9.0	7.3	8.3
CaO	5.9	7.5	5.5	8.9	7.0	5.8	9.3
SrO	—	—	0.8	1.3	2.9	0.8	0.8
BaO	2.8	0.8	1.5	2.2	1.3	0.8	0.4
ZnO	—	0.4	0.4	0.8	—	0.8	3.2
ZrO <sub>2</sub>	0.3	—	—	0.5	0.8	—	—
TiO <sub>2</sub>	—	0.8	—	—	1.6	—	2.4

[0041]

Table 4

Sample No. Composition	Mol%						
	Comparison Example						
	8	9	10	11	12	13	
SiO <sub>2</sub>	71.5	88.7	59.4	72.2	82.5	84.8	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.7	10.1	10.2	6.5	8.6	8.3	
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.7	4.0	7.6	7.7	6.3	14.0	
MgO	8.1	5.1	8.4	3.3	12.4	4.8	
CaO	3.5	4.8	13.8	4.8	8.7	5.8	
SrO	1.6	2.7	1.3	—	1.2	2.2	
BaO	2.8	4.5	1.3	3.9	—	0.2	
ZnO	1.8	—	—	1.8	2.3	—	
ZrO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	
TiO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	

[0042] Each sample in the tables was prepared as follows.

First of all, glass raw materials were adjusted so that it would become the composition shown in the table and placed in a platinum crucible. It was melted at  $1580^{\circ}\text{C}$  for 24 hours and then poured onto a carbon plate and formed into a plate shape.

[0043] It is clear from the tables that all of the implementation samples (No. 1--7) are below  $2.57 \text{ g/cm}^3$  in density and higher than  $665^{\circ}\text{C}$  in strain point. Furthermore, the hydrochloric acid resistance was superior. Further all of samples were low in devitrification temperature, below  $1120^{\circ}\text{C}$ ; thus they are superior in devitrification resistance. The temperature equivalent to  $10^{2.5}$  poise was below  $1500^{\circ}\text{C}$ ; thus the meltability was also good.

[0044] By contrast, the sample of Comparison Example No. 8 was inferior in devitrification resistance and meltability due to higher  $\text{SiO}_2$  and lower  $\text{CaO}$ . The sample of Comparison Example No. 9 was high in density and inferior in meltability due to lower  $\text{CaO}$ , higher  $\text{BaO}$  and due to that the total amount of  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$  and  $\text{ZnO}$  was more than 20%. The sample of Comparison Example No. 10 was inferior in the hydrochloric acid resistance and high in density due to higher  $\text{CaO}$ . The sample of Comparison Example No. 11 was inferior in meltability due to lower  $\text{MgO}$  and  $\text{CaO}$ . The sample of Comparison Example No. 12 was slightly inferior in the hydrochloric acid resistance and inferior in devitrification resistance due to that it contains higher  $\text{MgO}$  and no  $\text{BaO}$ . The sample of Comparison Example No. 13 was lower in strain point and slightly inferior in the

hydrochloric acid resistance due to higher  $B_2O_3$  and additionally that the total amount of MgO and CaO was lower than  $B_2O_3$ .

[0045] Further, the density in the table was measured by the well known Archimedes Method; and the strain point was measured based on the ASTM C336-71 Method.

[0046] And for the hydrochloric acid resistance, each sample was polished to optical surface and soaked in 10 wt% hydrochloric acid solution maintained at  $80^{\circ}C$  for 24 hours; it was then evaluated by visually observing the surface condition of the glass substrate: those showed turbidity or cracking on the surface of the glass substrate were indicated by X; those showed slight turbidity were indicated by  $\Delta$ ; those showed entirely no change were indicated by  $\circ$ .

[0047] Further, the devitrification temperature was measured as follows. From each sample, glass powders having 300--500  $\mu m$  particle diameter were prepared; and the powders were placed into a platinum boat. It was heat-treated in a temperature slope furnace for 24 hours and then the glass was taken out and the temperature at which the devitrification occurred was verified by a microscope (to obtain the devitrification temperature).

[0048] And the  $10^{2.5}$  poise temperature indicates the temperature equivalent to the high viscosity of  $10^{2.5}$  poise; the lower this temperature means the better the melting-forming ability.

[0049]

[Effect of the Invention] As described above, the non-alkali glass substrates of the present invention essentially contain no

alkali metal oxide and  $\text{PbO}$ . They are superior in heat resistance, chemical durability and melting-forming ability. Further, the density is below  $2.6 \text{ g/cm}^3$ ; thus is very suitable for the glass substrate to be used for TFT type active matrix liquid crystal display which is required especially to be light weight.



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 許出願公開番号

特開平9-156953

(43)公開日 平成9年(1997)6月17日

(51)Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C03C 3/091			C03C 3/091	
	3/093			3/093
G09F 9/30		316	G09F 9/30	316D

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全6頁)

(21)出願番号 特願平7-346340

(22)出願日 平成7年(1995)12月11日

(71)出願人 000232243

日本電気硝子株式会社

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号

(72)発明者 三和 晋吉

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電気硝子株式会社内

(54)【発明の名称】 無アルカリガラス基板

(57)【要約】

【課題】 TFT型アクティブマトリックス液晶ディスプレイに使用されるガラス基板に要求される特性を全て満足する無アルカリガラス基板を提供することを目的とする。

【解決手段】 重量百分率で、SiO<sub>2</sub> 55～65%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10～20%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4～12%、MgO 3～6.4%、CaO 4.6～10%、SrO 0～5%、BaO 0.5～9.5%、ZnO 0～5%、ZrO<sub>2</sub> 0～1.5%、TiO<sub>2</sub> 0～5%の組成を有し、実質的にアルカリ金属酸化物、PbOを含有しないことを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量百分率で、 $\text{SiO}_2$  55～65%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  10～20%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  4～12%、 $\text{MgO}$  3～6.4%、 $\text{CaO}$  4.6～10%、 $\text{SrO}$  0～5%、 $\text{BaO}$  0.5～9.5%、 $\text{ZnO}$  0～5%、 $\text{ZrO}_2$  0～1.5%、 $\text{TiO}_2$  0～5%の組成を有し、実質的にアルカリ金属酸化物、 $\text{PbO}$ を含有しないことを特徴とする無アルカリガラス基板。

【請求項2】 モル比で、 $\text{B}_2\text{O}_3 < (\text{MgO} + \text{CaO})$ の条件を満足することを特徴とする請求項1記載の無アルカリガラス基板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、液晶ディスプレイ、ELディスプレイ等のディスプレイ、フィルター、センサー等の基板として用いられる無アルカリガラス基板に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、液晶ディスプレイ等のフラットパネルディスプレイ、フィルター、センサー等の基板として、ガラス基板が広く使用されている。

【0003】この種のガラス基板の表面には、透明導電膜、絶縁膜、半導体膜、金属膜等が成膜され、しかもフォトリソグラフィエッチング（フォトエッチング）によって種々の回路やパターンが形成される。これらの成膜、フォトエッチング工程において、ガラス基板には、種々の熱処理や薬品処理が施される。

【0004】例えば薄膜トランジスタ（TFT）型アクティブマトリックス液晶ディスプレイの場合、ガラス基板上に絶縁膜や透明導電膜が成膜され、さらにアモルファスシリコンや多結晶シリコンのTFTが、フォトエッチングによって多数形成される。このような工程において、ガラス基板は、数百度の熱処理を受けると共に、硫酸、塩酸、アルカリ溶液、フッ酸等の種々の薬品による処理を受ける。

【0005】従ってTFT型アクティブマトリックス液晶ディスプレイに使用されるガラス基板には、以下のような特性が要求される。

【0006】（1）ガラス中にアルカリ金属酸化物が含有されていると、熱処理中にアルカリイオンが成膜された半導体物質中に拡散し、膜特性の劣化を招くため、実質的にアルカリ金属酸化物を含有しないこと。

【0007】（2）フォトエッチング工程において使用される種々の酸、アルカリ等の薬品によって劣化しないような耐薬品性を有すること。

【0008】（3）成膜、アニール等の工程における熱処理によって、熱収縮しないこと。そのため高い歪点を有すること。例えば多結晶シリコンTFT-LCDの場合、その工程温度が約600℃以上であるため、このよ

うな用途のガラス基板には、歪点が650℃以上であることが要求される。

【0009】また溶解性、成形性を考慮して、この種のガラス基板には、以下のような特性も要求される。

【0010】（4）ガラス中に基板として好ましくない溶融欠陥が発生しないよう、溶解性に優れていること。

【0011】（5）ガラス中に溶融、成形中に発生する異物が存在しないように、耐失透性に優れていること。

【0012】また近年、TFT型アクティブマトリックス液晶ディスプレイ等の電子機器は、パーソナルな分野への利用が進められており、機器の軽量化が要求されている。これに伴ってガラス基板にも軽量化が要求されており、薄板化が進められている。しかしながらこの種の電子機器は、大型化も進められており、ガラス基板の強度を考慮すると、薄板化については自ずと限界がある。そこでガラス基板の軽量化を図る目的で、ガラスの密度を低くすることが望まれており、具体的には、 $2.6\text{ g/cm}^3$ 以下にすることが要求されている。

## 【0013】

【発明が解決しようとする課題】従来よりTFT型アクティブマトリックス液晶ディスプレイ基板に用いられている無アルカリガラスとしては、石英ガラス、バリウム硼珪酸ガラス及びアルミノ珪酸塩ガラスが存在するが、いずれも一長一短がある。

【0014】すなわち石英ガラスは、耐薬品性、耐熱性に優れ、低密度であるが、材料コストが高いという難点がある。

【0015】またバリウム硼珪酸ガラスとしては、市販品としてコーニング社製#7059が存在するが、このガラスは耐酸性に劣るため、フォトエッチング工程においてガラス基板の表面に変質や白濁、荒れが生じやすく、しかも基板からの溶出成分によって薬液を汚染しやすい。さらにこのガラスは、歪点が低いため、熱収縮や熱変形を起こしやすく、耐熱性に劣っている。またその密度も、 $2.76\text{ g/cm}^3$ と高い。

【0016】アルミノ珪酸塩ガラスは、耐熱性に優れているが、現在市場にあるガラス基板の多くが、溶解性が悪く、大量生産に不向きである。またこれらのガラス基板は、密度が $2.7\text{ g/cm}^3$ 以上と高かったり、耐薬品性に劣るものが多く、全ての要求特性を満足するものは未だ存在しないというのが実情である。

【0017】本発明の目的は、上記した要求特性項目（1）～（5）の全てを満足し、しかも密度が $2.6\text{ g/cm}^3$ 以下の無アルカリガラス基板を提供することである。

## 【0018】

【課題を解決するための手段】本発明の無アルカリガラス基板は、重量百分率で、 $\text{SiO}_2$  55～65%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  10～20%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  4～12%、 $\text{MgO}$  3～6.4%、 $\text{CaO}$  4.6～10%、 $\text{SrO}$

0~5%、BaO 0.5~9.5%、ZnO 0~5%、ZrO<sub>2</sub> 0~1.5%、TiO<sub>2</sub> 0~5%の組成を有し、実質的にアルカリ金属酸化物、PbOを含有しないことを特徴とする。

【0019】また本発明の無アルカリガラス基板は、モル比で、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < (MgO+CaO) の条件を満足することを特徴とする。

【0020】

【作用】以下、本発明の無アルカリガラス基板の構成成分を上記のように限定した理由を説明する。

【0021】SiO<sub>2</sub> が、5%より少ないと、耐薬品性、特に耐酸性が悪くなると共に、歪点が低くなり、耐熱性が悪化し、しかも低密度化が図り難くなる。また65%より多いと、高温粘度が大きくなり、溶融性が悪化すると共に、ガラス中にクリストバライトの失透異物が析出しやすくなる。

【0022】Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が、10%より少ないと、失透温度が上昇し、ガラス中にクリストバライトの失透異物が析出しやすくなると共に、ガラスの歪点が低下し、耐熱性が悪くなる。また20%より多いと、ガラスの高温粘度が高くなり、溶融性が悪化する。

【0023】B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は、融剤として働き、粘性を下げ、溶融性を改善すると共に密度を低下させる作用を有する成分であり、4~12%含有する。4%より少ないと、融剤としての働きが不十分となり、12%より多いと、ガラスの歪点が低下し、耐熱性が悪くなると共に耐酸性も悪くなる。耐酸性を最も良い状態に保つためには、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 量を4.6~9%に規制することが望ましい。

【0024】MgOは、歪点を下げずに高温粘性を下げ、ガラスの溶融性を改善する作用を有しており、二価のアルカリ土類酸化物の中で、最も密度を下げる効果が大きい成分であるが、3%より少ないと、このような効果が得られ難くなり、また6.4%より多いと、失透温度が上昇し、エンスタタイト(MgO・SiO<sub>2</sub>)の結晶異物がガラス中に析出しやすくなる。

【0025】CaOも、MgOと同様に歪点を下げずに高温粘性を下げ、ガラスの溶融性を改善する効果を有する成分である。またCaOは、MgOと異なり、ガラスの耐失透性を高める効果をも有しており、その含有量は、4.6~10%、好ましくは4.6~8%である。4.6%より少ないと、上記のような効果が得られ難くなり、10%より多く含有すると、ガラスの耐酸性が悪化すると共に、ガラスの密度が大きくなるため好ましくない。

【0026】MgOとCaOは、ガラスの溶融性を向上させる上で、必要欠くべからざる成分であるが、その一方を極端に多く含有させることは望ましくない。すなわちMgOの方が多すぎると、失透性が悪化し、CaOが多すぎると、密度が低下すると共に、耐酸性が悪化する

ため、両成分が適度の割合で共存するように規制することが望ましい。

【0027】さらに本発明においては、モル比で、MgOとCaOの含量を、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 量よりも多くすると、ガラスの歪点の低下を防ぎ、また耐酸性を良好に保ち、しかもガラスの溶融性を飛躍的に向上させる効果が大となるためより好ましい。

【0028】SrOは、ガラスの耐薬品性と耐失透性を向上させる成分であるが、5%より多いと、溶融性が悪くなると共に、ガラスの密度が著しく上昇するため好ましくない。

【0029】BaOも、SrOと同様、ガラスの耐薬品性と耐失透性を向上させる上で重要な成分であるが、0.5%より少ないと、このような効果が得られず、9.5%より多いと、溶融性が悪くなると共に、ガラスの密度が著しく上昇するため好ましくない。

【0030】ZnOは、溶融性を改善する成分であるが、5%より多いと、ガラスが急激に失透しやすくなると共に、歪点が低下するため、優れた耐熱性が得られない。

【0031】ただし本発明においては、MgO、CaO、SrO、BaO及びZnOの含量が10%より少ないと、ガラスの失透温度が上昇し、ガラス中に結晶異物が析出しやすくなり、またこれらの成分の含量が、20%より多いと、ガラスの密度が上昇して基板の軽量化を図ることが困難となるため好ましくない。

【0032】ZrO<sub>2</sub> は、ガラスの耐薬品性、特に耐酸性を改善すると共に、高温粘性を下げ、溶融性を向上させる成分であるが、1.5%より多いと、失透温度が上昇し、ジルコンの失透異物が析出しやすくなるため好ましくない。

【0033】TiO<sub>2</sub> も、ガラスの耐薬品性、特に耐酸性を改善すると共に、高温粘性を低下し、溶融性を向上させる成分であるが、5%より多いと、ガラスが着色しやすくなり、透過率が低下し、ディスプレイ用途に不向きとなるため好ましくない。

【0034】また本発明においては、上記成分以外にも、特性を損なわない範囲で、他の成分を添加させることが可能であり、例えば清澄剤として、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、F<sub>2</sub>、Cl<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>といった成分やAl、Siといった金属粉末等を添加させることが可能である。

【0035】ただしガラス中にアルカリ金属酸化物が含有されると、ガラス基板上に形成される各種の膜や半導体素子の特性を劣化させるため好ましくない。また一般に融剤として使用されるPbOは、ガラスの耐薬品性を著しく低下させると共に、溶融時に融液の表面から揮発し、環境を汚染する虞れもあるため好ましくない。さらにP<sub>2</sub>O<sub>5</sub> も一般に融剤として使用されるが、ガラスを分相させると共に、耐薬品性を著しく低下させるため好

5

ましくない。またCuOを含有すると、ガラスが着色するため、ディスプレイ用ガラス基板としては使用できなくなる。

【0036】

【実施例】以下、本発明の無アルカリガラス基板を実施例に基づいて詳細に説明する。

【0037】表1、2は、実施例のガラス（試料No. \*

6

\*1～7）と比較例のガラス（試料No. 8～13）の組成（重量％）と特性を示したものであり、また表3、4は、表1、2のガラス組成をモル％で示したものである。

【0038】

【表1】

(重量％)

組成	試料No.	実 施 例						
		1	2	3	4	5	6	7
SiO <sub>2</sub>		59.0	60.5	61.0	58.5	57.0	62.0	58.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		17.0	18.5	15.5	18.0	14.0	19.0	16.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		7.0	6.5	7.5	7.0	6.5	8.0	5.8
MgO		5.0	4.5	6.2	4.0	5.5	4.5	3.8
CaO		5.0	6.5	4.8	7.5	6.0	5.0	6.0
SrO		—	—	1.0	2.0	4.5	1.0	0.5
BaO		6.5	2.0	3.5	5.0	3.0	1.5	1.0
ZnO		—	0.5	0.5	1.0	—	1.0	4.0
ZrO <sub>2</sub>		0.5	—	—	1.0	1.5	—	—
TiO <sub>2</sub>		—	1.0	—	—	2.0	—	3.0
密度 (g/cm <sup>3</sup> )		2.52	2.40	2.49	2.58	2.57	2.45	2.55
変点 (℃)		678	674	668	670	665	682	672
耐塩酸性		○	○	○	○	○	○	○
失透温度 (℃)		1120	1088	1114	1086	1076	1108	1082
10 <sup>-2</sup> ボイズ量度 (℃)		1500	1495	1483	1427	1399	1491	1364

【0039】

※ ※【表2】

(重量%)

組成 試料No.	比較例					
	8	9	10	11	12	13
SiO <sub>2</sub>	88.0	80.0	55.0	65.0	80.0	80.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.0	15.0	15.0	10.0	14.0	13.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.0	4.0	8.0	8.0	7.0	15.0
MgO	5.0	3.0	4.0	2.0	8.0	3.0
CaO	3.0	4.0	12.0	4.0	8.0	5.0
SrO	2.5	4.0	2.0	—	2.0	3.5
BaO	5.5	10.0	3.0	9.0	—	0.5
ZnO	2.0	—	—	2.0	3.0	—
ZrO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—
TiO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	2.50	2.63	2.63	2.49	2.48	2.37
変点 (℃)	684	684	650	650	673	635
耐塩酸性	○	○	×	○	△	△
失強温度 (℃)	1250 以上	1122	1088	1175	1250 以上	1046
10 <sup>3</sup> ・ボイズ温度 (℃)	1598	1602	1413	1587	1442	1515

【0040】

\* \* 【表3】

(モル%)

組成 試料No.	実施例						
	1	2	3	4	5	6	7
SiO <sub>2</sub>	65.0	65.4	65.4	62.8	62.3	67.2	62.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.1	11.8	9.8	10.4	9.0	12.1	10.2
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.7	6.1	8.9	6.7	6.1	5.6	5.2
MgO	8.2	7.2	9.9	6.6	9.0	7.3	8.3
CaO	5.9	7.5	5.5	8.9	7.0	5.6	9.3
SrO	—	—	0.6	1.3	2.9	0.6	0.3
BaO	2.6	0.8	1.5	2.2	1.3	0.6	0.4
ZnO	—	0.4	0.4	0.6	—	0.6	3.2
ZrO <sub>2</sub>	0.3	—	—	0.5	0.6	—	—
TiO <sub>2</sub>	—	0.6	—	—	1.6	—	2.4

【0041】

\* \* 【表4】

組成	試料No.	比較例					
		8	9	10	11	12	13
SiO <sub>2</sub>		71.5	68.7	59.4	72.2	52.5	54.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		7.7	10.1	10.2	8.5	8.8	8.3
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		3.7	4.0	7.5	7.7	6.9	14.0
MgO		8.1	5.1	6.4	3.3	12.4	4.5
CaO		3.5	4.8	18.9	4.8	6.7	5.5
SrO		1.8	2.7	1.3	—	1.2	2.2
BaO		2.8	4.5	1.3	3.9	—	0.2
ZnO		1.8	—	—	1.8	2.3	—
ZrO <sub>2</sub>		—	—	—	—	—	—
TiO <sub>2</sub>		—	—	—	—	—	—

【0042】表中の各試料は、次のようにして作製した。まず表の組成となるようにガラス原料を調合し、白金坩堝に入れ、1580℃で、24時間溶融した後、カーボン板上に流し出し、板状に成形した。

【0043】表から明らかなように、実施例であるNo. 1～7の各試料は、いずれも密度が2.57g/cm<sup>3</sup>以下、歪点が665℃以上であり、しかも耐塩酸性に優れていた。また各試料とも、失透温度が1120℃以下と低いため、耐失透性に優れ、10<sup>2.5</sup>ボイズに相当する温度が1500℃以下であるため、熔融性も良好であった。

【0044】それに対し比較例であるNo. 8の試料は、SiO<sub>2</sub>が多く、CaOが少ないため、耐失透性と熔融性に劣り、No. 9の試料は、CaOが少なく、BaOが多く、しかもMgO、CaO、SrO、BaO及びZnOの含量が20%以上であるため、密度が高く、熔融性に劣っていた。またNo. 10の試料は、CaOが多いため、耐塩酸性に劣ると共に密度が高く、No. 11の試料は、MgOとCaOが少ないため、熔融性に劣り、No. 12の試料は、MgOが多く、BaOを含まないため、耐塩酸性にやや劣り、耐失透性に劣っていた。さらにNo. 13の試料は、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が多く、しかもMgOとCaOの含量が、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>よりも少ないため、歪点が低く、耐塩酸性にやや劣っていた。

【0045】尚、表中の密度は、周知のアルキメデス法\*

\*によって測定し、歪点は、ASTMC336-71の方法に基づいて測定した。

【0046】また耐塩酸性は、各試料を光学研磨してから、80℃に保持された10重量%塩酸水溶液に24時間浸漬した後、ガラス基板の表面状態を観察することによって評価したものであり、ガラス基板の表面が白濁したり、クラックが入ったものを×、わずかに白濁が見られたものを△、全く変化のなかったものを○とした。

【0047】さらに失透温度は、各試料から300～500μmの粒径を有するガラス粉末を作製し、これを白金ボート内に入れ、温度勾配炉中で24時間熱処理した後、ガラスを取り出し、失透の発生した温度を顕微鏡観察で確認することによって測定した。

【0048】また10<sup>2.5</sup>ボイズ温度は、高温粘度である10<sup>2.5</sup>ボイズに相当する温度を示すものであり、この温度が低いほど、熔融成形性に優れていることになる。

【0049】

【発明の効果】以上のように本発明の無アルカリガラス基板は、実質的にアルカリ金属酸化物とPbOを含有せず、耐熱性、耐薬品性、熔融成形性に優れ、しかも密度が2.6g/cm<sup>3</sup>以下であるため、特に軽量化が要求されるTFT型アクティブマトリックス液晶ディスプレイに使用されるガラス基板として好適である。